

6/6/2006
Sanned
(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-213800

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 31/20	Z	6958-4H		
B 01 J 23/42	X	8017-4G		
C 07 C 29/141		8827-4H		
// C 07 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-259677	(71)出願人	590002378 デグッサ アクチングゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスフラウエンストラーゼ 9
(22)出願日	平成4年(1992)9月29日	(72)発明者	ディートリッヒ アルンツ ドイツ連邦共和国 オーバーアゼル ロ ールスバッハシュトラーゼ 32
(31)優先権主張番号	P 4 1 3 2 6 6 3. 6	(72)発明者	トーマス ハース ドイツ連邦共和国 リュッセルスハイム アン デン ヴァイデン 33
(32)優先日	1991年10月1日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1, 3-プロパンジオールの製法

(57)【要約】

【目的】 ヒドロキシプロピオンアルデヒドに水素添加することによる1, 3-プロパンジオールの製法。

【構成】 酸化チタンより成り、その上に白金が担体に対して0.1~5.0重量%の量で微細に分配された形で存在する担体触媒を用いて、溶液中のヒドロキシプロピオンアルデヒドの濃度5~100重量%で水素化温度30~180°C及び水素圧5~300バール並びにpH2.5~6.5で、水溶液中でヒドロキシプロピオンアルデヒドに水素添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固定床中で成形された担体触媒上で、水溶液中のヒドロキシプロピオナルデヒド (HPA) を水素添加する (この際、溶液中のHPAの濃度は5~100重量%であり、かつ水素添加は温度30~180℃及び水素圧5~300バールで並びにpH値2.5~6.5で実施される) ことによって1,3-プロパンジオールを製造するに当り、担体触媒は酸化チタンより成り、その上に白金が微粉末形で、担体に対して、0.1~5.0重量%の量で存在することを特徴とする、1,3-プロパンジオールの製法。

【請求項2】 酸化チタンとして、四塩化チタンから炎内加水分解によって得られる、BET-表面積40~60m²/g及び総気孔容積0.25~0.75ml/gを有するいわゆる高熱法酸化チタンを使用し、これは一次粒子の平均寸法20nm、密度3.7g/m³及びルチル型20~40%及びアナターゼ型80~60%よりなるレントゲン構造を有しかつその不純物、二酸化珪素、酸化アルミニウム及び酸化鉄は0.5重量%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 触媒担体を、溶性の白金化合物、殊にヘキサクロロ白金酸の使用下で、必要量の白金で含浸させ、引続き乾燥させ、かつ温度250~500℃で水素ガス流中で1~10時間に渡って還元することを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 白金金属は、触媒担体中に微細に分配されて微結晶の寸法1~10nmで存在し、かつその一酸化炭素吸着はCO0.5~1.6ml/gであることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固定床触媒に接して、水溶液中のヒドロキシプロピオナルデヒド (HPA) を水素添加することによる、1,3-プロパンジオールの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 1,3-プロパンジオールは、ポリエステル及びポリウレタンを得るためのモノマー構成単位として並びに環状化合物の合成のための出発物質として多方面の使用可能性を有する。1,3-プロパンジオールの製造のためには、C₂-及びC₁-構成単位よりなる分子構造からか又はC₃-構成単位、例えばアクリレインから出発する種々の方法が公知である。アクリレインの使用では、これを酸性触媒の存在で先ず水和させ、その際、ヒドロキシプロピオナルデヒドが生成される。水和の際に生成される水性の反応混合物は、未反応のアクリレインの除去後に、HPA約85%のほかに更にオキサヘプタンジアール約8%及び他の有機成分を僅少な重量割合で含有する。1,3-プロパンジオールの製造のために、この反応混合物を水素添加触媒の存在で水素添

加する。

【0003】 米国特許 (U.S.) 第2434110号明細書に依れば、HPAを水素添加して1,3-プロパンジオールにするためには、1種又は数種の水素添加作用を有する金属、例えばFe、Co、Ni、Cu、Ag、Mo、W、V、Cr、Rh、Pd、Os、Ir、Ptを含有する触媒が適している。

【0004】 西獨国特許 (DE-P) 第3926136.0号明細書に記載された様に、触媒は、それ自体懸濁された形で又は担体に結合して存在する又は固定床触媒の成分であってよい; 均質触媒も利用されうる。懸濁触媒として、異なる他の触媒作用を有する金属が添加されていてよいラネー-ニッケル、並びに活性炭上の白金及び酸化アルミニウム上の白金 (米国特許 (U.S.) 第3536763号明細書から) が公知である。水素添加すべき溶液が2.5~6.5の範囲にあるpH値を有し、水素添加温度が30~180℃の範囲にあり、かつ水素圧5~300バールで作業される場合に、高い空一時一収率が水素添加の際に達成される。

【0005】 水素添加のためには、主としてニッケル触媒が使用される。その際、固定床触媒が有利である、それというのもその場合には水素添加が行なわれた後に触媒の濾別が無用であるからである。この適用のための典型的な固床触媒は、例えばAl₂O₃/SiO₂上のニッケルである。

【0006】 触媒的水素添加は、少量の触媒活性元素が溶性化合物の形で生成物流の中に放出され、かつこの不純物の分離のため他の操作段階が必要とされる危険を伴なう。これは特に懸濁触媒、例えばラネー-ニッケルで観察されるが、更にニッケル-固定床触媒では、極めて少量ではあるが、ニッケル化合物による生成物の不純化の危険も存在する。

【0007】 水素添加法は、それで達成可能な変換率、選択率及び空一時一収率によって特徴付けられ得る。変換率は、エダクト (この際HPA) の何モルが水素添加によって他の物質に変換されるかを示している。その表示は、通例、エダクトの使用モルのパーセントで行なわれる。それに対して水素添加法の選択率は、エダクトの何モルが所望の生成物に変えられるかに関する尺度である。連続的な水素添加法を得るためにには、単位時間及び反応器容積当たりの生成物の達成可能な量を示す空一時一収率がもう1つの重要な特性値である。

【0008】 1,3-プロパンジオールへのHPAの大工業的水素添加では、変換率及び選択率ができるだけ100%に近いことが、水素添加法の経済性及び生成物の品質に決定的である。水素添加の後にプロパンジオールは生成物流中に含有される水及び残余HPA並びに副生成物から蒸留によって分離されるが、この蒸留による分離は、残余HPA及び副生成物によって著しく困難にさせられるか、又はむしろHPAとプロパンジオールと

の間の反応によりアセタール（その沸点はプロパンジオールの沸点に近い）を生じることによって、完全に不可能にされる。変換率及び選択率が低ければ低い程、達成可能な生成物品質もまた悪くなる。

【0009】変換率、選択率及び空一時一収率は、触媒の特性によって及び水素添加条件、例えば反応温度、水素圧及び水素添加時間によって又は連続的水素添加の場合には空間速度LHSV (Liquidhourly space velocity) によって影響される。

【0010】HPAの水素添加によりプロパンジオールにする際に、主反応は、水素圧及び時間（連続的方法では空間速度）に直線的に依存し、反応温度はほとんど影響を持たないことが認められる。これに対して、副生成物の生成は指数的に温度に依存する。その他は同一の条件で、温度が10°C上昇する毎に副生成物の生成の倍増が認められ、このことは相応する選択率の悪化につながる。それに対して水素圧の上昇は選択率に肯定的に作用し、勿論選択率への圧力の肯定的影響は、温度上昇の否定的影響よりも余り強くない。それというのも水素圧は主反応の速度を直線的に上昇させるだけであるが、温度上昇は副反応の速度を指数的に上昇させるからである。

【0011】水素添加法で使用される触媒についての実際的な品質基準は、操業中のその有効寿命であり、すなわち、良好な触媒は、HPAの水素添加によりプロパンジオールにする際に、操作時間の経過で一定の変換率及び選択率を保証しなければならない。この場合、特にニッケル触媒を基礎とする公知技術水準よりなる水素添加法は、不十分な長時間安定性を示し、このことはニッケル含有化合物の不純物除去及び後処理の際の公知の問題を伴なう充填触媒全体のより頻繁な交換を必要とする。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、公知技術水準よりなる方法の前記の欠点を持たずかつ特に改善された長時間安定性で優れている水素添加法を得ることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明により、固定床で成形された担体触媒上での、水溶液中のヒドロキシプロビオナルデヒド (HPA) の水素添加による1,3-プロパンジオールの製法により解決され、この方法は、担体触媒が酸化チタンより成り、その上に白金が細分された形で担体に対して0.1~5.0重量%の量で存在することを特徴とする。

【0014】本発明の特に有利な実施態様では、酸化チタンとして四塩化チタンから炎内加水分解により得られる、BET表面積40~60m²/g及び総気孔容積0.25~0.75ml/gを有するいわゆる高熱法酸化チタン（これは一次粒子の平均寸法20nm、密度3.7g/cm³及びルルル型20~40%及びアナタ

一ゼ型80~60%よりなるレントゲン構造を有しつつその不純物、二酸化珪素、酸化アルミニウム及び酸化鉄は0.5重量%以下である）を使用する。高熱法酸化チタン、例えばデグッサ社 (Degussa) 製のP25は触媒的に活性な成分用の担体として特に好適である。これは平均して50m²/g (DIN66131により測定) のBETによる高い比表面積を有する。

【0015】高熱法酸化チタンを成形体、例えばペレット、顆粒又は押出成形粒子 (StrangpreBlingen) に加工し、引続き有利に溶性白金化合物、殊にヘキサクロロ白金酸の使用下で、必要量の白金で含浸し、引続き乾燥させ、かつ250~500°Cの温度で水素ガス流中で1~10時間に渡り還元する。この調製は、結晶寸法1~10nm及び一酸化炭素吸着COO.5~1.6ml/触媒gを有する触媒担体上の白金の微細分配をもたらす。また他の白金化合物、例えばテトラアミン白金 (II) ニトレート、テトラアミン白金 (II) ヒドロキシド又はテトラアミン白金 (II) クロリド-1水和物が含浸に好適である。

【0016】本発明による方法の特別な利点は、1,3-プロパンジオールの水素添加のための従来の方法に比べて改善された作業中の触媒の有効寿命である。更に、数百時間の細流床操作 (Rieselbettbetrieb) 後も、生成物流に伴なう白金放出は、測定精度の範囲では決して認められ得ない。このことは酸化チタン担体上の白金の極めて良好な固着を示している。

【0017】次に本発明を若干の例につき詳説する。図1は、Pt/TiO₂-触媒を用いる本発明による水素添加法の長時間にわたる挙動を示し、図2は、Ni/A₁₂O₃/SiO₂-触媒を用いる比較方法の長時間にわたる挙動を示す。

【0018】これらの例では、標準によるNi/A₁₂O₃/SiO₂-触媒を、本発明により使用すべき触媒と、バッチャー操作での変換率及び選択率に関して、かつ細流床中でのその長時間にわたる挙動に関して比較する。

【0019】公知技術水準との比較のために使用されるNi/A₁₂O₃/SiO₂-触媒としては、酸化ニッケル約30~40重量%の含量を有するズードヒェミー社 (Fa. Suedchemie) の“ギルドラー (Girdler) G134ARS”型であった。直径1.5mm及び長さ1~3mmの押出成形体を使用した。

【0020】触媒担体及び仕上げ含浸された触媒の特性付けのために、担体のかき焼後、そのBET-比表面積及びその気孔半径分布を測定した。適当な白金化合物での担体の含浸及びこの化合物の実際に金属白金への還元後に、活性金属表面積をCO-吸着測定により調べた。

【0021】比表面積の測定は、DIN66131に規定化されている。気孔では、2nmよりも小さい直径を有する微小気孔と2~50nmの直径を有する中間気孔

及び50nmよりも大きい直径を有する巨大気孔とが区別される。微小気孔の容積は、ブルナウアー (Brunauer) 、エメット (Emmett) 及びテラー (Teller) による窒素吸着及び評価により調べられる。中間気孔の測定のためにはデ・ペール (DeBoer) による窒素吸着を評価する。巨大気孔は、水銀-孔度測定法 (Porosometrie) により測定される。

【0022】完成触媒の活性金属表面積の尺度として、一酸化炭素-吸着が用いられる。この値の高さは、金属分散の良否についての情報を与える。付加的な透過電子顕微鏡 (TEM) 検査により金属-結晶の粒度分布を直接測定することができる。

【0023】

【実施例】

Pt/TiO₂-触媒の調製

触媒担体の製造のために、四塩化チタンから炎内加水分解によって得られる、デグッサ社のいわゆる高熱法酸化チタン (TiO₂-P25) を使用した。この物質は比表面積48m²/g 及び中間気孔0.27ml/g 及び巨大気孔0.06ml/g に分かれる総気孔容積0.33ml/g を有する。高熱法酸化チタンは、ルチル型約30%及びアナターゼ型約70%から成る。その一次粒子は、平均寸法約20nm を有する。

【0024】この物質を直接使用するか又は二者択一的に600℃以上の温度で数時間焼成した後に使用した。焼成によって物質の結晶構造は完全にルチル型に変化した。BET-比表面積は13m²/g 以下の値に減少した。次の例では焼成されない物質を高熱法酸化チタンとして、かつ焼成された物質を焼成された酸化チタンとして表示する。

【0025】A) 顆粒の調製

デグッサ社の酸化チタン (P25) 1000g を焼成されない状態で、造粒容器 (アイリッヒ社 (Fa. Eirich) 、アイリッヒ-混合機) 中に充填しつつ完全脱塩水合計350ml を徐々に添加しながら造粒した。この造粒過程中に混合機中の温度は室温から50℃に上昇した。約9分後に造粒は終了した。引続き顆粒を200℃で回転管炉中で乾燥させた。

【0026】B) 押出成形体の調製

デグッサ社の酸化チタン (P25) 1000g を焼成されない又は焼成された状態で完全脱塩水5l と一緒に捏和押出機 (ウェルナー (Werner) 及びフライデラー (Pfleiderer) 社) 中に前もって装入し、かつ水及び酸化チタンが均質に混合するまで短時間捏和した。次いで、チロース (Tylose) (MH1000、フルカ (Fluka)) 10g を完全脱塩水200ml 中に溶かして添加した。引続き、可塑性の塊状物が生じなくなるまで、混合物を1時間捏和した。その後に塊状物を押出して直径1.6mm 及び長さ約10mm の押出成形体にし、かつ約12時間乾燥箱中で110℃で乾燥させた。乾燥後に成形体

を熱空気-焼成炉中で400℃で1時間か焼した。

【0027】完成した押出成形体及び顆粒は、高熱法酸化チタンの使用でBET表面積48m²/g 及び中間気孔0.27ml/g 及び巨大気孔0.06ml/g に分かれた総気孔容積0.33ml/g を有した。微小気孔は、測定精度の範囲では認められなかった。要するに高熱法TiO₂-出発物質を成形体に加工することによって、酸化チタンの特性、例えば比表面積及び気孔容積はほとんど変えられなかった。焼成された酸化チタンよりなる成形体は、成形後も出発物質と同様に比表面積13m²/g 以下を有した。

【0028】こうして製造された触媒担体を“インシビエント-ウェットネスマソッド (Incipient-Wetness-Methode)” により含浸させた。そのために、先ず担体の最大水分吸収力を測定し、引続きヘキサクロロ白金酸よりなる溶液 (その容積は前もって装入した触媒-担体量の最大吸収力の約95%に相当し、かつその白金含量は完成した触媒の所望の白金含量に調整された) を調製した。塩酸の添加によって溶液のpH値をpH4にしつつ引続いて溶液を触媒-担体上に一様に分配させた。溶液全量が吸収された後に、含浸された成形体を真空乾燥箱中で、先ず70℃及び150ミリバールで1時間予備乾燥しつつ次いで更に2時間24ミリバールで仕上乾燥させた。

【0029】含浸後に、触媒-担体中に、ヘキサクロロ白金酸よりなる均質に分配された結晶が存在する。これを触媒の活性化のために水素ガス流中で還元して金属白金にした。そのために含浸担体を窒素ガス洗浄下で230℃に加熱した。230℃の達成の際に、水素ガス洗浄に切換えた。開始した反応は明らかな発熱を示し、従つて、還元中の温度は約280℃に上昇した。約1時間後に100℃に冷却しつつ室温が達成されるまでの間窒素ガスを触媒上に導入した。

【0030】白金2重量%を有する完成触媒に、ESC A-及びSIMS-検査を実施した。これらは、還元時間が増すに伴ない、白金はPt(0) として、要するに金属形で存在することを示している。Pt(I) の割合は1時間の還元後の25%から10時間の還元後の14%に減少する。TEM-検査は大きさ2~5nmを有する白金-結晶の均質な分配を示した。CO-吸着測定はCO1.66ml/触媒g の値を示した。

【0031】例1：オートクレーブ中でのHPAのバッチ式水素添加の際の高熱法TiO₂-担体上の本発明により使用すべきPt-触媒とNi/A₁₂O₃/SiO₂触媒との活性の比較

ニッケル-固定床触媒 (ズードヒュミー社のギルドラー G134ARS) を本発明により使用すべきPt触媒と高熱法TiO₂-担体上で、HPA水溶液のバッチ式水素添加におけるその活性に関して相互に比較した。比較のために本発明により使用すべき触媒を高熱法酸化チタ

ン上の白金2重量%の貴金属負荷を有する顆粒形で使用した。そのつど変換率及び選択率を測定した。

【0032】詳細には、水素添加を次のように行なつた：ガス処理攪拌機及び液体回転装置を備えた21入りハステロイ製オートクレーブ中で、基質と触媒との比400:1に相応する触媒23.5gを、前もって用意された触媒カゴ中にそのつど秤り入れた。引続きオートクレーブを真空にし、一定のモル含量のHPAを有するHPA溶液750mlをそのつど吸収させかつ水素ガスを150バールの圧力にまで装入した。攪拌開始後に先ず15分間50℃に加熱した。開始した反応は弱い発熱を示し、従つて本来の水素添加は約60～65℃で行なつた。反応の間に、温度一及び圧力経過を15分間ごとに調整した。4時間後に水素添加を中止した。

第1表：

触媒	金属	担体	HPA	1,3-PD	変換率	選択率
			[モル]	[モル]	[%]	[%]
V	Ni	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.94	0.70	100	74.5
V	Ni	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.73	0.63	100	86.3
K1	Pt(2%)	高熱法TiO ₂	0.94	0.88	97.9	95.6
K1	Pt(2%)	高熱法TiO ₂	0.77	0.76	100	98.7

H₂-圧：150バール； T=60-6.5℃；

例2：高熱法TiO₂-担体上の異なったPt-含量の比較
本発明により使用すべき触媒の触媒活性のPt-含量への依存性の検査のために、種々異なるPt-含量を有する高熱法酸化チタン-担体を製造した。例1に相応する

【0033】第1表はこの時間後に達成された変換率及び選択率の値を示す。第4欄にはエダクト水溶液中に含有されるHPAモルを包含する。この際水溶液750ml中のHPA 0.94モルは約10%のHPAの重量部に相応する。第5欄中には、生成した1,3-プロパンジオールの量がモルで記載されている。公知技術水準から公知のニッケル-比較触媒（第1表中に“V”で表示されている）は、総ての使用HPAを変換させるが、その選択率は悪い。HPA使用モルの74.5もしくは86.3%が1,3-プロパンジオールに変えらるにすぎない。それに対して本発明により使用すべき高熱法TiO₂-担体上の触媒（第1表中に“K1”で表示されている）は、優れた選択率を有する。

【0034】

ハステロイ製オートクレーブ中の試験水素添加は、第2表に挙げた測定値を示した。選択率及び変換率は、Pt-含量の増加に伴ない増大した。

【0035】

第2表：

触媒	金属	担体	HPA	1,3-PD	変換率	選択率
			[モル]	[モル]	[%]	[%]
K3	Pt(0.5%)	高熱法TiO ₂	0.774	0.705	98.9	92.2
K2	Pt(1.0%)	高熱法TiO ₂	0.770	0.73	98.7	96.0
K1	Pt(2.0%)	高熱法TiO ₂	0.770	0.76	100.0	98.7

H₂-圧：150バール； T=60-6.5℃；

例3：焼戻したTiO₂-担体上の種々異なるPt-含量の比較

例3における検査を例2と同様にして実施した。唯一の

相違は高熱法酸化チタンの代りに焼戻した酸化チタンの使用にあつた。結果を第3表に挙げる。

【0036】

第3表：

触媒	金属	担体	HPA	1,3-PD	変換率	選択率
			[モル]	[モル]	[%]	[%]
K4	Pt(0.5%)	焼戻したTiO ₂	0.508	0.477	99.8	94.1
K5	Pt(1.0%)	焼戻したTiO ₂	0.503	0.476	99.6	95.1
K6	Pt(2.0%)	焼戻したTiO ₂	0.508	0.475	99.2	94.3

H₂-圧：150バール； T=60-6.5℃；

焼戻した酸化チタンを基礎とする触媒K4～K6は、高熱法酸化チタンを基礎とする触媒K1～K3と同様の結果をバッチ式水素添加で示した。しかしながらこれらは高熱法担体上の触媒に比べて繰り返し使用する際に変換率及び選択率の明らかな減少を示した。

【0037】例4：細流床における高熱法酸化チタン担

体上のPt-触媒の長時間にわたる挙動

細流床での連続的水素添加のために、1.3lの反応器容積を有する細流床装置を使用した。装置は液体受容器、予熱域、固定床反応器及び液体分離器より成った。反応器温度は熱伝導油循環を介して調節した。圧力及び水素ガス流は電子工学的に調節した。HPA-水溶液

を、予熱域の前で水素ガス流にポンプで供給しつつ混合物を反応器の頭頂部に装入した（細流床方法）。反応器の通過後、生じた生成物を一定の間隔で分離容器から取り出し、かつ水素ガスをコンプレッサーを用いて再循環させた。生成物をHPClで未変換のHPAについて検査し、かつ生じた1, 3-ブロバンジオールをGCで測定した。

【0038】ニッケル-比較触媒及び本発明により使用すべき、押出成形体の形で2%白金-負荷を有する高熱法酸化チタン上の白金-触媒を、変換率及び選択率の長時間にわたる挙動に関して検査した。エダクト溶液中のHPAの濃度は、両例とも11重量%であった。

【0039】図1及び2は、Pt/TiO₂-触媒を用いる本発明による方法に関する（図1）及びニッケル-触媒での比較方法に関する（図2）の作業時間と関連させた、水素添加の反応温度TR、空間速度LHSV (Liquid hourly space velocity)、H₂圧P、生成物溶液の残余-HPA含量及び選択率Sの時間的経過を示す。図1及び2の線図から判明するように、Pt/TiO₂-触媒での水素添加は、反応温度60℃、水素圧90バール及び空間速度0.85 h⁻¹で実施され、ニッケル-触媒では、反応温度50℃を選択しつつ始めに水素圧80バール及び空間速度0.9 h⁻¹で作業させた。

【0040】前記の温度上昇10℃毎の副生成物の倍増

の故に、水素添加条件は、Pt/TiO₂-触媒には不利であった。それにも拘らずそれは顕著に一定の変換率を示す（残余-HPA-含量は一定のままである）。選択率Sの値は、一部は100%以上である。この結果は、エダクト溶液中に含有されるアクリレインの水和作用よりなる有機不純物が一部同様に1, 3-ブロバンジオールに変換されるという事実によって明らかにされ得る。

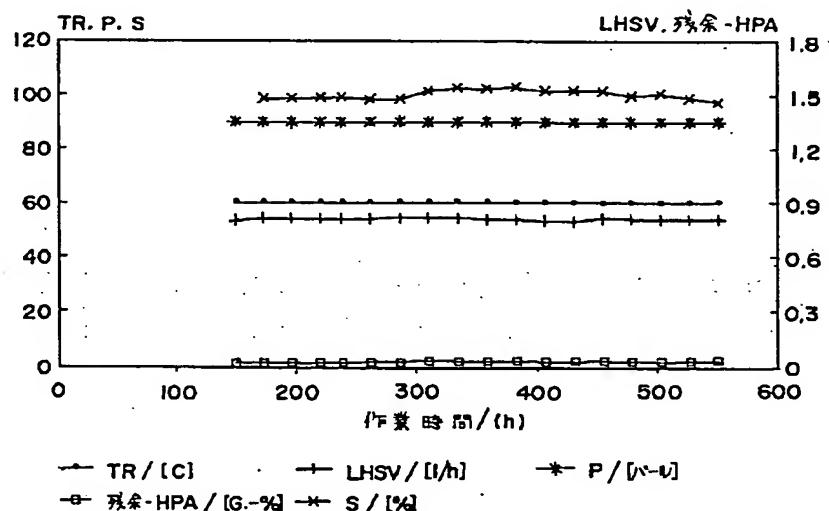
【0041】図2におけるニッケル-触媒では、200時間の作業時間後にすでに、残余HPAの明らかな増加が現われる。約290時間後にこの割合は強力に増大するので、その減少のために、空間速度0.9 h⁻¹を0.85 h⁻¹に下げかつH₂圧を100バールに高めなければならなかった。

【図面の簡単な説明】

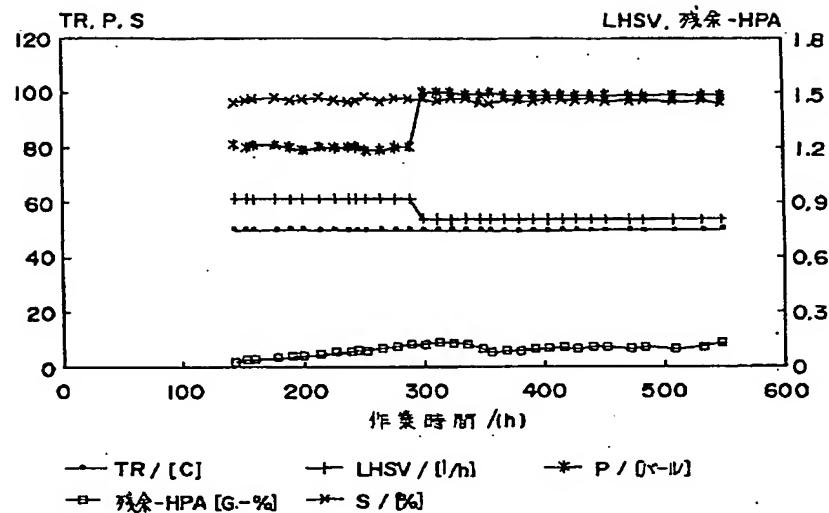
【図1】Pt/TiO₂-触媒を用いる本発明による方法の作業時間と関連させた、水素添加の反応温度TR、空間速度LHSV、H₂圧P、生成物溶液の残余HPA含量及び選択率Sの時間的経過を示す線図。

【図2】ニッケル-触媒を用いる比較法の作業時間と関連させた、水素添加の反応温度TR、空間速度HSV、H₂圧P、生成物溶液の残余HPA含量及び選択率Sの時間的経過を示す線図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 アドルフ シエーファージンドリンガー
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
マイン 60 ヌスバウムプラツ 6